

等 別：高等考試
類 科：化學工程技師
科 目：化工熱力學
考試時間：2 小時

座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器。

(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

- 一、(一)請針對一開放系統 (open system) 列出完整的能量平衡通式 (微分式)，並分別說明式中各項的物理意義，其中功的交互作用 (work interactions)，共包含三種不同的類型，也需分項列出，並逐一說明。(12 分)
- (二)請以熱力學第二定律來解釋如下之現象：排列骨牌需耗費相當多的時間與精力；但骨牌傾倒只在瞬間，且不太費力。(5 分)

- 二、一密閉且保溫良好之容器盛裝 5 kg 之水，其中的飽和液態水與飽和蒸汽各占一半的容積，今已知容器內的平衡壓力 (P) 為 2.0 MPa，請根據飽和蒸汽表的資料計算，並回答如下之問題：

- (一)容器的總體積與容器內的溫度各為何？(6 分)
- (二)此濕蒸氣單位重量之熱焓 ($\hat{H}$) 值為何？(6 分)
- (三)當壓力為 2.0 MPa 的飽和水汽化為飽和蒸汽時，其莫耳熵 (molar entropy, $\underline{S}$) 與莫耳 Gibbs 自由能 ($\underline{G}$) 的變化量各為何？(6 分)

飽和蒸汽表

P	T	$\hat{V}^L$	$\hat{V}^V$	$\hat{S}^L$	$\hat{S}^V$	$\hat{U}^L$	$\hat{U}^V$
MPa	°C	m ³ /kg	m ³ /kg	kJ/(kg K)	kJ/(kg K)	kJ/kg	kJ/kg
2.0	212.42	0.001177	0.09963	2.4474	6.3409	906.44	2600.3

表中 T , V , S , U 分別為溫度、比容、熵、內能；上標 L 與 V 分別代表飽和液相與飽和汽相。水的分子量為 18.015 g/mol。

- 三、2014/07/31 夜晚的高雄氣爆造成巨大災害，根據相關紀錄還原當日的情況如下：原本正常的丙烯輸送壓力約為 40 kg/cm²，在 20：50 時出現管線壓力突降至約 13.5 kg/cm² 的異常狀況。業者將輸送管兩端閥門關閉後進行保壓測試，從 21：40~22：10 管線壓力均維持在 13.5 kg/cm²，業者就此推斷管線並無洩漏，隨即於 22：15 又開始泵料，最終導致大量丙烷外洩，而釀成大禍。

- (一)請以熱力學的知識詳細說明業者誤判管線無洩漏的關鍵因素為何？此事件出現的「魔術數字」13.5 kg/cm² 其物理意義為何？(10 分)
- (二)對於該丙烯輸送管，正確的保壓測試應該如何做，請詳細說明。(5 分)
- (三)如果管線輸送的是甲烷 (天然氣主要成分)，當管線有洩漏，在進行保壓測試時其情況與丙烯有何不同，請詳細說明。(5 分)

物性資料：

丙烯：臨界溫度 = 364.9 K；臨界壓力 = 46 bar；臨界體積 = 181 cm³/mol

甲烷：臨界溫度 = 190.4 K；臨界壓力 = 46 bar；臨界體積 = 99.2 cm³/mol

(請接背面)

等 別：高等考試
類 科：化學工程技師
科 目：化工熱力學

四、有一鋼瓶內盛裝 800 mol 的氮氣，已知鋼瓶內的體積為 0.12 m³，壓力為 300 bar，
假設氮氣的性質可用 van der Waals 狀態方程式計算，試估算：

(一)鋼瓶內氮氣的溫度。(5 分)

(二)該氣體之熱膨脹係數 α (coefficient of thermal expansion)。(8 分)

參考資料：

van der Waals 狀態方程式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{ 式中 } a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$\text{熱膨脹係數的定義 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

已知氮氣之 $T_c = 126.2 \text{ K}$ ， $P_c = 33.9 \text{ bar}$ ， $R = 8.31439 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 83.1439 \text{ bar cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

五、有一瓶 58 度(體積百分率)高粱酒，假設酒中只有水與乙醇兩種成分，請依據相關物性數據進行以下之計算，計算時請保留五位有效位數。

(一)請先分別計算純水與純乙醇在 25°C 且 1 atm 下的莫耳體積 (molar volume)。(5 分)

(二)假設 58 度之高粱酒是由純水(成分 1)與純乙醇(成分 2)以體積比 42:58 調製而成，請估算該酒品中乙醇所占有的莫耳分率(x_2)。(5 分)

(三)由於混合前後體積會有所變化，經由實驗量測得知在 25°C 且 1 atm 下，水與乙醇混合後的莫耳過剩體積(V^{ex} , molar excess volume)與組成(x_1 ，水的莫耳分率)的關係為：

$$\underline{V}^{ex} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = -5.128 + 19.572 x_1 - 32.05 x_1^2 + 17.78 x_1^3$$

上式之適用範圍 $0.6 < x_1 < 0.9$ 。請估算一瓶 0.75 L 的 58 度高粱酒中含有乙醇的重量。(10 分)

物性資料：

純水與純乙醇在 25°C 且 1 atm 下的密度值分別為 0.99705 g/cm³ 與 0.78546 g/cm³；
水與乙醇的分子量分別為 18.015 g/mol 與 46.069 g/mol。

六、有一桶內盛有含苯 0.2 wt% 之均相水溶液，該桶內混有空氣，總壓力為 101.325 kPa，溫度為 25°C。假設空氣在水溶液中之溶解度可以忽略不計。請以最簡化的汽液平衡關係(Raoult's law)推算該桶內汽相中苯之濃度。請依下列子題逐一作答：

(一)請由汽液相平衡關係式出發，逐步推導出最簡化的汽液平衡關係式(Raoult's law)，式中須包含系統之溫度(T)、壓力(P)、汽相組成(y_i)、液相組成(x_i)。推導過程中也請同時逐步將每一假設列出。(5 分)

(二)請估算桶內汽相中苯之莫耳百分率。(7 分)

參考資料：

飽和蒸汽壓 P^S 與溫度 T 之關係式：Antoine 方程式

$$\log_{10} P^S (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}$$

成分 1 水： $A = 8.10765$ ； $B = 1750.286$ ； $C = -38.150$

成分 2 苯： $A = 6.89272$ ； $B = 1203.531$ ； $C = -53.262$

分子量：苯：78.114 g/mol；水：18.015 g/mol